

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 5 月 3 日 (03.05.2001)

PCT

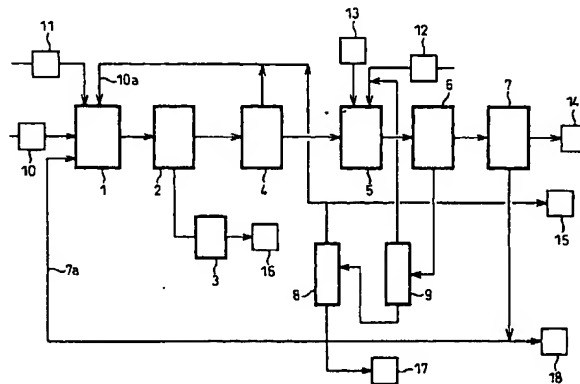
(10) 国際公開番号
WO 01/30729 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 27/02, 29/128, 31/20, 69/82, 67/03, C08J 11/10, C08L 67/00
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07289
- (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 19 日 (19.10.2000)
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 石原健一 (ISHIHARA, Kenichi) [JP/JP]. 石田憲二 (ISHIDA, Kenji) [JP/JP]. 宮本正教 (MIYAMOTO, Masanori) [JP/JP]. 中島 実 (NAKASHIMA, Minoru) [JP/JP]. 佐藤和広 (SATO, Kazuhiro) [JP/JP]. 長谷川英雄 (HASEGAWA, Hideo) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- 特願平 11/300619
1999 年 10 月 22 日 (22.10.1999) JP
- 特願平 11/364479
1999 年 12 月 22 日 (22.12.1999) JP
- 特願平 11/364480
1999 年 12 月 22 日 (22.12.1999) JP
- (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, IN, JP, KR, MX, TR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING AND RECOVERING DIMETHYL TEREPHTHALATE AND ETHYLENE GLYCOL FROM POLYESTER WASTE

(54) 発明の名称: ポリエステル廃棄物からテレフタル酸ジメチル及びエチレングリコールを分離回収する方法



WO 01/30729 A1

(57) Abstract: A method for separating and recovering dimethyl terephthalate (DMT) and ethylene glycol (EG) from a polyester (polyethylene terephthalate (PET)) waste containing foreign matter, which comprises a step of treating a polyester waste in the EG containing a depolymerization catalyst at 175 to 190°C under 0.1 to 0.5 Mpa and removing the solid foreign matter floating on the surface of the resultant liquid reaction mixture by the flotation method, a step of removing the residual solid foreign matter from the resultant mixture by the solid-liquid separation method, a step of subjecting the resultant solution to distillation and condensation and recovering the EG having distilled out, a step of adding a transesterification catalyst and methanol to the resulting residual solution to effect a transesterification between the residual solution and methanol to thereby form DMT and EG and subjecting the resultant reaction mixture to a recrystallization treatment followed by a centrifugal separation treatment, to thereby separate the mixture into a cake of DMT and a mixed solution, and subjecting the cake to rectification to distill out and recover a high purity DMT, a step of subjecting the residual mixed solution to distillation to recover methanol, and a step of subjecting the resultant residue to distillation to recover EG.

[続葉有]



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

異物成分を含むポリエステル（ポリエチレンテレフタレート（PET））廃棄物からテレフタル酸ジメチル（DMT）及びエチレングリコール（EG）を分離回収するために、ポリエステル廃棄物を、ポリエステル解重合触媒を含むEG中において 175～190 °C、0.1～0.5MPaにおいて処理し、得られた反応溶液からその液面に浮遊した固形異物分を浮遊選別法により除去し、残留した溶液分から、残留固形異物分を、固液分離法によって除去し、残った溶液分を蒸留・濃縮し、留出したエチレングリコールを回収し、蒸留残留分に、エステル交換反応触媒とメタノールとを添加して、前記残留物とメタノールとの間にエステル交換反応させてDMT 及びEGを生成させ、この反応混合物に再結晶処理を施し、さらに遠心分離処理を施してDMT のケーキと混合溶液とに分離し、このケーキに蒸留精製を施して高純度のDMT を留出させ、これを回収し、残留混合溶液に、蒸留処理を施してメタノールを回収しその残留分に蒸留処理を施して、EGを回収する。

明 細 書

ポリエステル廃棄物からテレフタル酸ジメチル及びエチレングリコールを分離回収する方法

技術分野

本発明は、ポリエステル廃棄物（有価物であってもよく、或は無価物であってもよい）から有効成分を回収する方法に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明はポリエチレンテレフタレート（PET）を主成分として含有し、さらにそれとは異なる異物成分を含有するポリエステル廃棄物から、テレフタル酸ジメチル及びエチレングリコールなどの有用成分を効率よく分離・回収する方法に関するものである。

背景技術

ポリアルキレンテレフタレートは、その化学的安定性が優れていることから、繊維、フィルム、樹脂などの生活関連資材、飲料水、炭酸飲料用ボトル等の食品分野等に大量に生産・使用されている。

しかしながら、生産量、使用量の増大に伴って大量に発生する、繊維、フィルム、樹脂製品の廃棄物、規格外品のポリアルキレンテレフタレート（以下、単にポリエステル廃棄物と略記することもある。）の処理費用は、製品コストの上昇にも係わってくるのみならず、これらの処理は現在大きな社会問題となっており、マテリアルリサイクル、サーマルリサイクル、ケミカルリサイクルなどに関して、そのリサイクル方法につき各種の提案がなされている。

ポリエステル廃棄物を熔融成形により品質グレードの低いものに転化するマテリアルリサイクルは、いわゆる“使い捨て”の状況を

大いに改善してはいるが、得られたリサイクル製品は再度リサイクルすると更に品質が低下するために、その用途が限られ、最終的にポリアルキレンテレフタレートの廃棄を回避することは困難である。

また、ポリエステル廃棄物を燃料として用いる、サーマルリサイクルも行われている。この方法は、ポリエステル廃棄物の燃焼熱の再利用という利点は有するが、ポリエステル廃棄物を焼失させることに他ならないため、ポリアルキレンテレフタレート原料の損失及び二酸化炭素の発生という問題が有り、省資源及び地球環境保全の面からは好ましくない。

他方、上記二種類のリサイクル方法とは別に、ポリエステル廃棄物をその構成成分へ変換・回収し、再度重合反応によってポリエステルを製造し再利用する、ケミカルリサイクルも検討されている。

即ち、回収したポリエステル廃棄物をメタノール（以下、MeOHと略記することがある。）と反応させ、テレフタル酸ジメチル（以下、DMT と略記することがある。）とアルキレングリコールとして回収する方法、回収したポリエステル廃棄物をアルカリ化合物の存在下に加水分解してテレフタル酸とアルキレングリコールとを回収する方法も知られている。これらのケミカルリサイクル法は基本的にロス無く化合物を循環再使用することができるので、資源の再利用が可能となる。

しかしながら、流通業や家庭から排出されるポリエステル廃棄物には、通常ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の塩素含有ポリマー（以下、総称して単にPVC と略記する事がある）、着色されたポリエステル材料、及びポリオレフィンなどが異物成分として含まれていることが多い。

ポリエステル廃棄物からポリエチレンアルキレンテレフタレート

のみを選別したもの（以下、屑ポリアルキレンテレフタレートと略記する事がある。）にも前記異物材料の混入は避け難いものである。混入した異物材料は屑ポリアルキレンテレフタレートの加熱操作・反応操作等の過程で各種分解ガス（例えば塩化水素ガスなど）を発生し、或は、回収装置内で熔融、固化して、機器類の損傷、機器の閉塞、固着、その他の問題を生じる恐れがある。更に、塩化水素ガスから有機塩素化合物を形成し、回収したDMT、アルキレングリコールの品質を著しく低下させる恐れもある。

このため、上記ケミカルリサイクルにおいて、ポリエステル廃棄物中に含まれるポリアルキレンテレフタレートを有効利用するには、エステル廃棄物中に含まれる異物成分を分離する事が必要である。

従来、ポリエステル廃棄物の回収方法としては、ポリアルキレンテレフタレートをエチレングリコール（以下、EGと略記することがある。）で解重合し、次いでMeOHでエステル交換反応させてDMTを得るという方法がグリコリシスーエステル交換反応法として広く知られ、工業的にも実施されている。

しかしながら、異物成分の除去において、例えばPVCの熱分解は195℃程度から顕著となり、通常195～240℃で実施されている上記グリコリシス法ではPVCの熱分解のためにPVCを含む屑ポリアルキレンテレフタレートのケミカルリサイクルは、その適用が困難であった。また着色したポリアルキレンテレフタレートを含んだポリエステル廃棄物にケミカルリサイクルを適用すると、着色物の一部の分解により回収した化合物の品質を低下させるという問題があった。

また、ポリオレフィンを含むポリエステル廃棄物の場合、従来のグリコリシスーエステル交換反応における工程条件下において、ポ

リオレフィンが溶融したり或は固化して、装置を閉塞したり、運転を阻害するなどの問題があり、従って、ポリオレフィン混入ポリエステル廃棄物を従来のポリエステル回収方法により処理することは工業的に困難であった。

この問題を解決するため、米国特許第 5504122号明細書では、塩素含有樹脂が熱分解して発生した塩化水素をアルカリ化合物を加えて捕捉し、その後ポリアルキレンテレフタレートに MeOH 分解し、原料モノマーを回収する方法が提案されている。

また、特開平 8-259728号公報では、塩素含有樹脂とポリエステル廃棄物との混合物をアルカリ化合物の存在下にて加水分解し、テレフタル酸と EG とを回収する方法、即ち、同じくアルカリ化合物を加えて、発生した塩素化合物を補足する方法が提案されている。

上記の方法によればいずれも目的物の回収という事では目的を達成しているけれども、塩素含有樹脂およびその分解物が異物成分として含まれる場合、アルカリ化合物によって捕捉した塩素化合物を取り除く必要があり、この塩素化合物を取り除くためには蒸留、水洗やイオン交換といった追加の工程が必要になり、工程が煩雑になるという欠点があり、また、異物成分として、着色ポリエステルが混在している場合、高温でポリアルキレンテレフタレートを処理しているため、着色剤の一部が分解し目的物の品質を低下させるという欠点があり、さらに異物成分としてポリオレフィンが含まれている場合、ポリアルキレンテレフタレートをその分解生成物と共に溶解処理しているため、この熱分解槽からポリオレフィンを除去するときに回収目的成分を同伴せざるを得ないという欠点があった。

また、特開平 11-21374 号公報では、アルカリ化合物の存在下にポリエステル廃棄物を加水分解する方法が提案されている。しかし、この分解はアルカリ水系内で行われるため、その反応圧力が高い

という欠点があった。

さらに特開平11-302208号公報では、アルカリ化合物の存在下、水を含むエチレングリコールの中でポリエステル廃棄物を加水分解し、生成したテレフタル酸ナトリウムを多量の水に溶解し、酸析する方法が提案されている。この方法においては、エチレングリコールの存在により、加水分解時の反応圧力を低くすることはできるけれども、酸析によって回収されるテレフタル酸にはば匹敵する量の鉍酸塩が発生し、回収されるテレフタル酸に含有されてしまうという欠点があり、あるいは生成したテレフタル酸の粒径が小さく、重合プロセスに於ける紛体の取扱いが難しいという欠点があった。

発明の開示

本発明は、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含有し、さらにそれとは異なる異物成分とを含むポリエステル廃棄物（有価物でも、或は無価物でもよい）からテレフタル酸ジメチル及びエチレングリコールを、効率よく回収する方法を提供しようとするものである。

上記目的は、本願発明の方法によって達成することができる。

本発明に係るポリエステル廃棄物からテレフタル酸ジメチル及びエチレングリコールを分離回収する方法は、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含有し、さらにそれとは異なる異物成分を含有するポリエステル廃棄物を、下記工程（a）～（f）：

工程（a）：前記ポリエステル廃棄物を、ポリエステル解重合触媒を含むエチレングリコール中に投入して 175～190℃の温度、0.1～0.5MPaの圧力下において処理し、得られた反応溶液中に含まれる固形異物のうち、前記溶液の液面に浮遊した固形異物分を浮遊選別法により除去する工程、

工程（b）：工程（a）を通過した溶液分から、この溶液中に含まれ、工程（a）において、液面に浮遊しなかった固形異物分を、固液分離法によって除去する工程、

工程（c）：工程（b）を通過した溶液分を蒸留・濃縮し、留出したエチレングリコールを回収する工程、

工程（d）：工程（c）を通過した残留分に、エステル交換反応触媒とメタノールとを添加して、前記残留物とメタノールとの間にエステル交換反応させてテレフタル酸ジメチル及びエチレングリコールを生成させ、この反応混合物に再結晶処理を施し、さらに遠心分離処理を施してテレフタル酸ジメチルのケーキと混合溶液とに分離し、前記ケーキに蒸留精製を施して高純度のテレフタル酸ジメチルを留出させ、これを回収する工程、

工程（e）：工程（d）を通過した前記混合溶液に、蒸留処理を施してメタノールを留出させ、これを回収する工程、及び

工程（f）：工程（e）を通過した残留分に蒸留処理を施して、エチレングリコールを留出させ、これを回収する工程、

に順次供することを特徴とするものである。

本発明の分離回収方法において、前記工程（a）において用いられる解重合触媒が、金属の炭酸塩、カルボン酸塩、酸化物、アルコキシドからなる群から選ばれた少なくとも１種の金属化合物を含み、かつその添加量を、前記ポリエステル廃棄物の重量を基準として 0.1～10%とすることが好ましい。

本発明の分離回収方法において、前記解重合触媒用金属化合物が、炭酸ナトリウム、ナトリウムのカルボン酸塩、酢酸マンガン、酢酸亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも１種を含むことが好ましい。

本発明の分離回収方法において、前記工程（a）で用いられるエ

チレングリコールの量を、前記ポリエステル廃棄物の重量の 0.5～20重量倍とすることが好ましい。

本発明の分離回収方法において、前記工程（c）における蒸留・濃縮操作を、1.33kPa～0.133MPaの圧力下において行うことが好ましい。

本発明の分離回収方法において、前記ポリエステル廃棄物に含まれる異物成分が、ポリエチレンテレフタレートとは異なるポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリスチレン、アクリル、レーヨン、アセテート、ポリビニルアルコール植物性天然繊維、金属、顔料、油剤、無機化合物、土砂、紙、木材、ガラス、アスベスト、カーボンブラック及び保温材からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものであってもよい。

本発明の分離回収方法において、前記ポリエステル廃棄物中に異物として含まれ、ポリエチレンテレフタレートとは異なるポリエステルが、共重合ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートからなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものであってもよい。

本発明の分離回収方法において、前記ポリエステル廃棄物中に異物として含まれるポリオレフィンが、ポリエチレンおよび／または、ポリプロピレンであってもよい。

本発明の分離回収方法において、前記工程（a）で溶液液面に浮遊する固形分がポリオレフィン及び／又はポリスチレンを含むものであってもよい。

本発明の分離回収方法において、前記工程（b）で除去される固形異物が、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、未反応ポリエステル、アクリル、レーヨン、アセテート、ポリビニルアルコール、

植物性天然繊維、金属、無機化合物、土砂、紙、木材、ガラス、アスベスト、及び保温材からなる群から選ばれた少なくとも１種を含むものであってもよい。

本発明の分離回収方法において、前記工程（b）において回収されたエチレングリコールを、前記工程（a）に循環する。

本発明の分離回収方法において、前記ポリエステル廃棄物が、ポリエチレンテレフタレートとは異なる異物として、さらにポリアミド、動物性天然繊維、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ乳酸、染料からなる群から選ばれた少なくとも１種を含み、工程（a）の前に、このポリエステル廃棄物をエチレングリコール中に投入して 120～175℃、0.1～0.5MPaの圧力下において処理して溶液を調製し、未溶解固形物を前記溶液から分離し、この分離された固形物を前記工程（a）へ供給する工程（g）がさらに含まれていてもよい。

本発明の分離回収方法において回収されたテレフタル酸ジメチルを、テレフタル酸の製造用原料として再利用することができる。

本発明の分離回収方法において回収されたテレフタル酸ジメチルを、ビス（ β -ヒドロキシエチル）テレフタレートの製造用原料として再利用することができる。

本発明の分離回収方法において回収されたテレフタル酸ジメチルを、ポリエステルの製造用原料として再利用することができる。

図面の簡単な説明

図１は、ポリ塩素化合物を含むポリエステル廃棄物に適用される本発明方法の一例の工程を示す説明図であり、

図２は、ポリオレフィンを含むポリエステル廃棄物に適用される本発明方法の一例の工程を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明方法において、ポリエチレンテレフタレートを主成分として含有し、さらにそれとは異なる異物成分を含有するポリエステル廃棄物から、テレフタル酸ジメチル及びエチレングリコールが、分離回収される。本発明の分離回収方法においてポリエステル廃棄物が下記工程（a）～（f）に順次供される。

工程（a）：前記ポリエステル廃棄物を、ポリエステル解重合触媒を含むエチレングリコール中に投入して 175～190℃の温度、0.1～0.5MPaの圧力下において処理し、得られた反応溶液中に含まれる固形異物のうち、前記溶液の液面に浮遊した固形異物分を浮遊選別法により除去する工程、

工程（b）：工程（a）を通過した溶液分から、この溶液中に含まれ、工程（a）において、液面に浮遊しなかった固形異物分を、固液分離法によって除去する工程、

工程（c）：工程（b）を通過した溶液分を蒸留・濃縮し、留出したエチレングリコールを回収する工程、

工程（d）：工程（c）を通過した残留分に、エステル交換反応触媒とメタノールとを添加して、前記残留物とメタノールとの間にエステル交換反応させてテレフタル酸ジメチル及びエチレングリコールを生成させ、この反応混合物に再結晶処理を施し、さらに遠心分離処理を施してテレフタル酸ジメチルのケーキと混合溶液とに分離し、前記ケーキに蒸留精製を施して高純度のテレフタル酸ジメチルを留出させ、これを回収する工程、

工程（e）：工程（d）を通過した前記混合溶液に、蒸留処理を施してメタノールを留出させ、これを回収する工程、及び

工程（f）：工程（e）を通過した残留分に蒸留処理を施して、エチレングリコールを留出させ、これを回収する工程、

本発明方法に供されるポリエステル廃棄物の主成分は、ポリエチレンテレフタレートであり、異物成分は、例えば、ポリエチレンテレフタレートとは異なるポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリスチレン、アクリル、レーヨン、アセテート、ポリビニルアルコール植物性天然繊維、金属、顔料、油剤、無機化合物、土砂、紙、木材、ガラス、アスベスト、カーボンブラック及び保温材からなる群から選ばれた少なくとも１種を含むものである。

前記ポリエステル廃棄物中に異物として含まれるポリエチレンテレフタレートとは異なるポリエステルは、共重合ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートからなる群から選ばれた少なくとも１種を含むものであってもよい。

さらに、前記ポリエステル廃棄物中に異物として含まれるポリオレフィンは、ポリエチレンおよび／または、ポリプロピレンを包含する。

前記ポリエステル廃棄物中に異物として含まれる植物性天然繊維は、綿および／または麻を包含する。

下記に各工程について説明する。

工程（a）

工程（a）において、ポリエステル廃棄物は、ポリエステル解重合触媒を含むエチレングリコール中において、175～190℃の温度、好ましくは180～185℃の温度において、0.1～0.5MPa、好ましくは0.1～0.2MPaの圧力下において、処理され、ポリエステルが解重合される。

0.1～0.5MPaの圧力下において、工程（a）の処理温度が、175℃未満のときは、所要解重合時間が長くなり生産効率が低下する。

また、処理温度が 190℃ を超えると、異物成分の熱分解が顕著になり目的回収化合物の品質を低下させる。また圧力が 0.1MPa 未満のときは、減圧装置が必要となり工程が煩雑になるという不都合を生じ、0.5MPa を超えると解重合反応槽及び付帯設備を高圧対応にする必要があり、また反応副生水の除去が困難となり、プラント運転効率や安全上の面から好ましくないという不都合を生ずる。

工程（a）において用いられる解重合触媒は、金属の炭酸塩、カルボン酸塩、酸化物、アルコキシドからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属化合物を含むことが好ましく、また解重合触媒の添加量は、前記ポリエステル廃棄物の重量を基準として 0.1～10% であることが好ましく、0.1～5% であることがより好ましい。これらの解重合触媒は、ポリエステルの解重合を促進し、所要解重合温度を低下させることができる。

前記解重合触媒に用いられる金属化合物は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン、マンガン、コバルト、亜鉛、アンチモン、鉛、セリウムの化合物から選ばれることが好ましく、特に、解重合触媒用金属化合物は、炭酸ナトリウム、ナトリウムのカルボン酸塩、酢酸マンガン、酢酸亜鉛からなる群から選ばれることが好ましい。

工程（a）において、それに用いられるエチレングリコールの量を、前記ポリエステル廃棄物の重量の 0.5～20 重量倍とすることが好ましく、より好ましくは 1～5 重量倍である。このような重量比でエチレングリコールを用いることにより、ポリエステル廃棄物の形状寸法による所要解重合時間の変動を抑制し、エチレングリコールの精製コストを低減化することができる。

工程（a）における解重合処理時間に格別の制限はないが、上記条件下において、通常 1～10 時間行われる。

なお、ポリエステル廃棄物とエチレングリコールとの接触及びポリエステル廃棄物の昇温には、溶融槽内の攪拌、外部ポンプによる槽内液の循環等の操作を併用することによって、溶融時間を短縮出来る等の効果を得ることもできるが、過度の攪拌等は動力の無駄になるので槽内の液が流動している程度であれば十分である。

反応形式は連続反応方式或いはバッチ反応方式のいずれでもよい。

また、ポリエステル廃棄物は、細かく粉碎してあれば、ある程溶融時間の短縮に効果があるが、異物成分、例えばPVCを固形物として取出す場合の濾過漏れ程度、所要粉碎動力などを勘案して、成形物の場合には1～30mm角に、繊維の場合には10～50mmの短繊維にまたフィルムの場合は、5～20mm角に切断又は破碎する。

工程(a)の解重合処理が終了したならば、得られた反応溶液中に含まれる固形異物のうち、この溶液の液面に浮遊している固形異物分、例えば、ポリオレフィン、を、浮遊選別法により除去する。このときの浮遊選別法としては従来の方法から選択すればよく、例えば反応溶液の液面上の浮遊物を、解重合反応槽の上部から汲み出してもよく、或はオーバーフローさせてもよい。

工程(a)で溶液液面に浮遊する固形分がポリオレフィン及び／又はポリスチレンを包含する。

工程(a)において、反応溶液表面に浮上した浮遊物を除去した後、残った反応溶液を、工程(b)に供する。

工程(b)において、反応溶液中から、それに含まれている固体異物成分(浮遊しなかったもの)を固液分離法により除去する。この固体異物成分は、塩素含有ポリマー(ポリ塩化ビニル樹脂(PVC)、ポリ塩化ビニリデン樹脂など)未反応ポリエステル、アクリル樹脂、レーヨン、アセテート、ポリビニルアルコール、植物性天然織

維、着色剤、その変成物、砂、及び埃などの１種以上を包含する。固液分離法には、格別の制限はないが、固体異物成分の種類、量などに応じて、濾過法、遠心分離法、沈降法などを、用いることができる。

工程（ｂ）の操作により得られるPVC は、有価物として、または廃棄物として分離・回収すればよいが、固液分離により得られたPVC の表面には、屑ポリアルキレンテレフタレートを含むエチレングリコール（EG）が付着しているので、有価物として回収する場合には、工程（ａ）へ供給する前のエチレングリコールでこの表面を洗浄することが好ましい。該洗浄の方法は、工程（ａ）へ供給するエチレングリコールを保管しておく槽内に、固液分離したPVC を仕込み、攪拌洗浄して、再度固液分離操作を行って分離すればよい。

なお、ポリエステル廃棄物中に異物成分として含まれている着色物は、ポリエステル廃棄物の解重合処理後には、アルキレングリコール中で微細な粒子状態にあると考えられ、上記の濾過操作または、DMT、アルキレングリコール、メタノール、またはビスヒドロキシアルキルテレフタートを精製する際のいずれかの蒸留操作によって簡便に系外に取り去ることが可能であり、本発明方法により回収した回収製品中に該着色物が含まれることはない。

工程（ｂ）の操作により得られる反応溶液中において、ポリエステルはエチレングリコールによって解重合され、繰り返し単位１～４のオリゴマーに変換されている。このオリゴマーを含んだ溶液を直接工程（ｃ）に投入する。工程（ｃ）において、反応溶液分を、蒸留・濃縮し、留出したエチレングリコールを回収する。

工程（ｃ）における蒸留・濃縮手段には制限はなく、従来の蒸留・濃縮装置、例えば減圧連続式蒸留、減圧バッチ式蒸留などを用いることができる。工程（ｃ）は、140～180℃の温度で行われるこ

とが好ましく、より好ましくは 150～170℃である。

工程(c)における蒸留・濃縮操作は、常圧下、減圧下のいずれで行われてもよいがエチレングリコールの沸点が 198℃であること、PVC の熱分解温度が 195℃以上で顕著になる事、固液分離操作において、微小粒子となったPVC が洩れ込んでくる事、などを考慮し、蒸留・濃縮圧力は1.33～100kPaであることが好ましく、6.65～26.6kPa において、減圧蒸留操作を行うことがより好ましい。この濃縮は、残留分中のエチレングリコールの、仕込みポリエステル廃棄物に対する重量比率が、0.5～2.0 になるまで施されることが好ましい。

工程(c)において回収されたエチレングリコールを、工程(a)に循環して使用することができる。

工程(c)により、蒸留残液として残留した留分を工程(d)に供し、この残留分に、エステル交換反応触媒とメタノールとを添加して、前記残留物とメタノールとの間にエステル交換反応させてテレフタル酸ジメチル及びエチレングリコールを生成させ、この反応混合物に再結晶処理を施し、さらに遠心分離処理を施してテレフタル酸ジメチルのケーキと混合溶液とに分離し、前記ケーキに蒸留精製を施して高純度のテレフタル酸ジメチルを留出させ、これを回収する。

工程(d)において、エステル交換反応を65～85℃の温度で実施してもテレフタル酸ジメチル(DMT)を得ることができるが、残留分中にエチレングリコールが多量に存在する場合、DMT の回収率が低く抑制されるので、予じめ工程(c)により、エチレングリコールを回収しておくのである。このため、工程(c)により得られる残留分中におけるエチレングリコールのポリエステル廃棄物の仕込み重量に対する重量比率を、前述のように、0.5～2.0 になるまで濃

縮されることが好ましい。

工程（d）におけるエステル交換反応において、ポリエステル廃棄物の仕込重量を基準として、メタノールを 150～400 重量％投入し、同時にエステル交換反応触媒をポリエステル廃棄物の仕込重量を基準として 0.3～10重量％投入することが好ましい。エステル交換反応槽内の圧力は、0.1～0.3MPaであればよく、またエステル交換反応温度は65～85℃であることが好ましい。

該エステル交換反応は 0.5～5 時間で完了し、固形状態のテレフタル酸ジメチル（DMT）が、メタノール（MeOH）と、エチレングリコール（EG）との混合液体中に分散しているスラリーが得られる。このスラリーから DMT を回収するにあたっては、常套手段として固液分離装置が適用できるが、その他の方法を採用してもよい。

なお、MeOHとEGとの混合溶液中にはDMT が少量溶解するので、前記スラリーを、30～60℃に冷却した後、固液分離装置に供給する。この固液分離操作によって得られたDMT のケーキは、母液としてのMeOHおよびEGを含んでいるので、このケーキを新しいMeOHの中に投入し、攪拌して再度スラリー化して、DMT を洗浄する。得られたスラリーは再度固液分離装置に供給し、DMT のケーキと、母液をなすMeOHとに分離する。

この洗浄操作の繰り返し回数は、回収するDMT の要求品質によって一義的に定まるが通常 2～4 回の操作を行えばよい。また、常套手段として各洗浄段階での母液MeOHは、循環させることもできる。さらに、該洗浄操作は連続式で行っても回分式で行ってもよい。

なお、DMT から分離されたEGとMeOHとの混合液は、工程（e）に供される。工程（e）において、EGとMeOHとの混合液は、それに溶解されたDMT、解重合触媒及びエステル交換反応触媒を含有しており、EG及びMeOHを再度本発明方法において使用するために、各々に

分離精製される。この精製操作は、蒸留により行うことが好ましいが、蒸留操作に限定する必要はない。なお、蒸留により行う場合には、工程（e）において沸点の低いMeOHを最初に留去し、蒸留塔底に残る液を、次の蒸留塔に供給して工程（f）に供し、EGを留去する。このとき、塔底には、EGに溶解したDMTと触媒と繰り返し単位数1～3のオリゴマーが存在しているので、触媒使用量の削減と有効成分の回収率向上を目的として、塔底液の一部を解重合槽（工程（a））に戻してもよい。

工程（d）において、回収されたテレフタル酸ジメチル（DMT）には、ポリエステル廃棄物中に含まれていた埃、砂など微量の固形物が混入している可能性もあるので、DMTの要求品質の程度によるが、必要であればこれを減圧蒸留で精製してもよく、該精製操作における塔底液の一部を工程（a）の解重合槽に戻してもよい。

本発明方法において、前記ポリエステル廃棄物が、ポリエチレンテレフタレートとは異なる異物として、さらにポリアミド、動物性天然繊維、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ乳酸、染料からなる群から選ばれた少なくとも1種からなる追加異物成分を含む場合には、工程（a）の前に、このような異物成分を含むポリエステル廃棄物を、エチレングリコール中に投入して120～175℃の温度、0.1～0.5MPaの圧力下において加熱処理して溶液を調製し、未溶解固形物を前記溶液から分離し、この分離された固形物を前記工程（a）へ供給する工程（g）をさらに含んでもよい。

工程（g）において、前記、追加異物成分は、エチレングリコール中に溶解し、ポリエチレンテレフタレート主成分及び前述の異物成分は、未溶解固形物として、追加異物成分から分離される。工程（g）における処理温度は120～175℃であり、150～170℃であることが好ましい。処理温度が120℃未満では、ポリエチレンテレフタ

レートとは異なる異物がエチレングリコールに十分溶解しないという不都合を生ずることがあり、またそれが、175℃を超えると、異物が熱分解し回収するDMT、EGの品質を低下させるという不都合を生ずることがある。また処理圧力は0.1~0.5MPaであり、大気圧下近傍であることが好ましい。処理圧力が0.1MPa未満では減圧装置が必要になり工程が煩雑になるという不都合を生ずることがあり、またそれが、0.5MPaを超えると、解重合反応槽及び付帯設備を高圧に対応できるものにすることが必要であり、また反応副生水の除去が困難になり、さらにプラント運転効率や安全上の面から好ましくないという不都合を生ずることがある。処理時間は適宜に設定することができるが、一般に0.5~5時間であることが好ましく、1~3時間であることがさらに好ましい。

上記本発明の分離回収方法において回収されたテレフタル酸ジメチルは、テレフタル酸の製造用原料として用いることができる。

また上記本発明の分離回収方法において回収されたテレフタル酸ジメチルは、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートの製造用原料として用いることができる。

さらに本発明の分離回収方法において回収されたテレフタル酸ジメチルは、ポリエステル製の製造用原料として用いることができる。

本発明の分離回収方法の一態様を示す図1を用いて、本発明の分離回収方法をさらに具体的に説明する。

図1において、粉碎したポリアルキレンテレフタレート、及びポリ塩化ビニル(PVC)を含有するポリエステル廃棄物を供給源11から、また解重合触媒を供給槽10から、さらにエチレングリコールを供給ライン10aから、解重合槽1に同時に仕込み、この解重合槽1中においてポリエステル廃棄物を解重合する。

解重合処理された混合物は固液分離装置2に送られる。

解重合槽 1 中で EG に溶解しない PVC は、固液分離装置 2 中において分離され、固形物として系外に取り除かれる。なお、この固形物は、更に洗浄槽 3 中において、EG によって洗浄され、固形物表面の付着物は、必要により解重合槽 1 に循環され、PVC からなる固形物 16 は分離除去される。ここで、解重合槽 1 の滞留時間は 1 ～ 10 時間、その内温は 175 ～ 190 °C とすればよい。

次いで、解重合反応が終了したポリエステル廃棄物を、蒸留・濃縮層 4 に送り、仕込重量比で EG とポリエステル廃棄物との比が 0.5 ～ 2 となるように EG を蒸留・留去する。留去された EG は、解重合槽 1 に循環供給することができる。

次いで、濃縮したポリエステル廃棄物解重合液をエステル交換反応槽 5 に供給し、これにエステル交換反応触媒をその供給源 13 から、また MeOH をその供給源 12 から供給することによって、ポリエステル廃棄物解重合液を DMT とアルキレングリコールとに転換する。この時、エステル交換反応槽内温には、65 ～ 85 °C、0.1 ～ 0.3 MPa で、滞留時間 0.5 ～ 5 時間処理ができる容量を持たせるのが好ましい。

生成した DMT とアルキレングリコールとの混合物を、過剰の MeOH とともに冷却し、これを固液分離装置 6 に供給し、DMT のケーキと、アルキレングリコール及び MeOH の混合液とに分離する。ここで、分離された DMT のケーキは、母液としての MeOH を含液しているので、再度 MeOH でスラリー化し再度固液分離する。但し、この DMT ケーキの再スラリー化工程及び再固液分離工程は図 1 に示されていない。

さらに、2 回洗浄した DMT のケーキを、DMT 蒸留塔 7 に供給し、精製した DMT 14 を回収する。この蒸留塔 7 の塔底の残液は、その一部をライン 7 a を通して解重合槽 1 に戻し、残りを系外 18 に廃棄する。

一方、固液分離装置 6 において分離されたエチレングリコールと MeOH との混合液を、MeOH 蒸留塔 9 及び EG 蒸留塔 8 及びに供給して、MeOH 及び EG を留去する。この留去 MeOH はエステル交換反応槽 5 に供給する MeOH の一部として使用することができる。

さらに、MeOH 蒸留塔 9 塔底の残液を、EG 蒸留塔 8 に供給し、EG を留去する。留去した EG の一部は、ライン 10 a を介して解重合槽 1 に供給する EG として使用し、残った EG は回収して系外 15 に取出す。

なお、EG 蒸留塔 8 の残液の一部は解重合槽 1 に戻し、残りは廃棄物として系外 17 に抜出す。

以上の操作を行うことによって、PVC を含有するポリアルキレンテレフタレート廃棄物から、有用成分としての DMT とエチレングリコールとを容易に回収する事が可能となる。

本発明の回収方法の更に他の一態様を示す図 2 を用いて、本発明の分離回収方法をさらに具体的に説明する。

まず、解重合槽 21 に、粉碎したポリオレフィン含有ポリエステル廃棄物を、その供給源 29 から、解重合触媒をその供給源 30 から、エチレングリコールをその供給ライン 21 a から仕込み、ポリエステル廃棄物を解重合する。

解重合槽 21 でエチレングリコールに溶解しないで液面に浮遊しているポリオレフィンを除去し、残液を蒸留・濃縮槽 22 に送液する。ここで、解重合槽の滞留時間は 4 時間程度、内温は 185℃ 近傍とすればよい。浮遊したポリオレフィン 37 は除去される。

次いで、解重合反応が終了したポリエステル廃棄物反応液を、仕込重量比でエチレングリコールとポリエステル廃棄物との比が 1 対 1 となるように、蒸留・濃縮槽 22 に送入し、エチレングリコールを蒸留・留去し、留去したエチレングリコールは解重合槽 21 に循環供給する。

次いで、濃縮したポリエステル廃棄物解重合液を、エステル交換反応槽23に供給し、さらに、エステル交換反応触媒をその供給源31から、また、MeOHをその供給源32から供給し、それによって、ポリエステル廃棄物解重合液をDMT と、エチレングリコールとに転換する。この時、エステル交換反応槽内温は75℃ 近傍、常圧で滞留時間2時間の容量を持たせるのが好ましい。

生成したDMT と、エチレングリコールとを過剰のMeOHと共に冷却し、これを固液分離装置25に供給し、DMT のケーキとアルキレングリコールとMeOHとの混合液とに分離する。ここで、DMT のケーキは、再度MeOHでスラリー化して洗浄し再度固液分離する（図示されていない）。

2回洗浄したDMT のケーキをDMT 蒸留塔26に供給し、精製したDMT53 を回収する。蒸留塔26塔底の残液35は系外に廃棄する。

一方、固液分離装置25により分離されエチレングリコールとMeOHとの混合液を、MeOH蒸留塔27に供給し、MeOHを留去する。この留去MeOHをエステル交換反応槽23に供給するMeOHの一部として使用することができる。

さらに、MeOH蒸留塔27塔底の残液は、エチレングリコール蒸留塔28に供給し、エチレングリコールを留去する。留去されたエチレングリコールの一部を解重合槽21に供給するエチレングリコールとして使用し、残ったEGは回収EG34として系外に取出す。又、このエチレングリコール蒸留塔28の残液36は廃棄物として系外に抜き出す。

上記の操作を行うことによって、ポリオレフィンを含有するポリエステル廃棄物から、有効成分としてのDMT とエチレングリコールとを容易に回収する事ができる。

図1～2に示された分離回収装置の各々において、ポリエステル廃棄物が、ポリエチレンテレフタレートとは異なる異物として、さ

らにポリアミド、動物性天然繊維、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ乳酸、染料からなる群から選ばれた少なくとも1種からなる追加異物成分を含む場合には、ポリエステル廃棄物供給源10又は29と、解重合槽1又は21との間に、追加異物成分をエチレングリコール溶液として除去する装置を配置することができる。

実施例

以下、実施例により本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定を受けるものではない。尚、実施例1～8及び比較例1～2中において、下記の測定が行われた。

(1) DMT, MHET, BHET 含有量 (%) :

解重合を行った後に含有されているDMT、蒸留前後の液に含有されているDMT、蒸留釜残液に含まれているモノヒドロキシエチルメチルテレフタレート（以下、MHETと略記することがある。）、及びビスヒドロキシエチルテレフタレート（以下、BHETと略記することがある）をガスクロマトグラフィー（ヒューレット パッカード社製HP-5890、キャピラリーカラム：ジーエルサイエンス社製TC-1701 使用）によって定量した。

(2) EG含有量 (%) :

解重合を行った後に含有されているEG、蒸留前後の液に含有されているEGをガスクロマトグラフィー（島津製作所社製GC-7A、充填式カラム充填剤：ジーエルサイエンス社製ポリアルキレングリコール-6000 使用）によって定量した。

(3) オリゴマー重量平均分子量 :

一部解重合し、熔融状態にある廃PETを試料とし、液クロマトグラフィー（日立製作所社製L-4000）にて移動相としてテトラヒドロフランを用い、試料の溶媒としてヘキサフルオロ2-プロパノール

とクロロホルムとの混合溶媒を用いて、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線によって分子量を求めた。

(4) DMT 中の塩素含有量：

回収DMT をMeOHに溶解し、予め求めておいた混合物中の塩素含有量を基準として、塩素濃度を塩素、硫黄分析装置／全有機ハロゲン分析装置（三菱化学（株）製「TOX100」）で求めた。

実施例 1

EG 360重量部をセパラブルフラスコに投入し、更に輪切りにした軟質塩ビホース（（株）井内盛栄堂 研究用総合カタログ30000 ビニールホース）と硬質塩ビパイプ（（株）旭製作所カタログMS4000 硬質透明塩ビパイプ）とをそれぞれ 5 重量部、ポリエチレンテレフタレート（以下、PET と略記することがある。）100%の屑糸を長さ 3 ～ 5 cmに切断したものを45重量部、PET ボトルを 3 ～ 10mm角に切断したものを45重量部、炭酸ソーダ（解重合触媒）2.7重量部を投入し、攪拌下 183℃で 4 時間半保持した。

周囲を 170℃に加熱している加熱器により取りかこまれ、かつ、100メッシュ金網を濾材として具備している濾過装置に、上記EG処理液を投入して熱時濾過を実施した。フィルター上に残留しているPVC を 170℃に加熱された EG 90重量部で洗浄し、洗浄液は別の受器に受けた。

熱時濾過で得られたEG溶液を6.65kPa の減圧蒸留によって濃縮し、留分としてEG 270重量部を回収した。

この濃縮液にエステル交換反応触媒として炭酸ソーダを 2.7重量部とMeOH 180重量部を投入した。常圧で液温を75℃、攪拌下 1 時間保持し、エステル交換反応を実施した。

得られたDMT, EG とMeOHの混合物を40℃まで冷却し、ガラス製3G-4のフィルターで濾過した。フィルター上に回収できたDMT を 180

重量部のMeOH中に投入し、40℃で攪拌洗浄し、再度ガラス製のフィルターで濾過した。これを2回繰り返した。

フィルター上に捕捉できたDMTを蒸留装置に仕込み、圧力6.65kPaの減圧蒸留で留分としてDMTを留出させ75重量部回収できた。投入した屑PETを基準にするとDMTは83重量%、EGは71重量%回収できた。又、蒸留DMT中の塩素分は微量塩素分析装置で測定したところ検出限界以下であった。

実施例2～6及び比較例1

実施例2～6及び比較例1の各々において、実施例1と同様にしてポリエステル廃棄物の分離回収を行った。但し、実施例1の解重合の触媒種、触媒量、解重合温度を表1に記載のように変更し、解重合時間への影響を検討した。結果を表1に示す。

〔表1〕

	触媒の種類	触媒の量 (wt%)*1	解重合 温度 (℃)	解重合 時間 (Hr)
実施例2	炭酸ソーダ	3	180	6.5
実施例3	炭酸ソーダ	1	183	5.5
実施例4	酢酸マンガン	3	183	7.0
実施例5	酢酸亜鉛	3	185	4.5
実施例6	炭酸ソーダ + 酢酸亜鉛	6(3+3)	185	3.8
比較例1	触媒なし	0	185	進行せず

*1：投入ポリエステル廃棄物中のPETに対する触媒の重量比率を示す。

比較例2

解重合の温度を230℃としたことを除き、その他は実施例1と同

様の分離回収操作を行い、得られたDMT中の塩素分を測定したところ210ppmであった。

実施例 7

解重合したPETを含むEG液の濃縮で、仕込基準でのEG/PET重量比が0.2までEGを留去させたことを除き、その他は実施例1と同様な分離回収操作を行った。得られたDMTは仕込み屑チップの重量基準で収率55%であった。

実施例 8

仕込重量基準でのEG/PET重量比が3になるまでEGを留去させたことを除き、その他は実施例1と同様な分離回収操作を行った。得られたDMTの収率は78%であった。

本発明の方法により、PVCを含む廃棄されたポリエステル廃棄物からDMTとEGを簡便に回収し得ることが実施例1～8により確認された。

下記実施例9～12及び比較例3～5において、下記試験が行われた。

(1) DMT中の塩素含有量(ppm) :

回収DMTをMeOHに溶解し、予め求めておいた混合物中の塩素含有量を基準として、DMT中の塩素濃度を塩素・硫黄分析装置/全有機ハロゲン分析装置(三菱化学(株)製「TOX100」)で求めた。

(2) エチレングリコール中の窒素含有量(ppm) :

回収エチレングリコールをMeOHで稀釈し、予め求めておいた混合物中の窒素含有量を基準として、エチレングリコール中の窒素濃度を微量窒素分析装置(三菱化学(株)製「TN05」)で求めた。

実施例 9

EG 400重量部をセパラブルフラスコに投入し、無色なポリエチレンテレフタレート製のボトルで3～10mm角に切断したものを50重量

部、緑色のPET 製ボトルで3～10mm角に切断したものを40重量部、炭酸ソーダ3重量部を投入し、攪拌速度100rpmで昇温し185℃とした。この状況を4時間保持しているとPETは溶解し解重合が完結した。

周囲を加熱しており100メッシュ金網を濾材として有する濾過装置により、解重合液を濾過した。フィルター上にはボトルに付着していたと思われる砂状固形物が微量残留した。

濾過で得られた解重合液を6.65kPaの減圧蒸留で濃縮し、留分としてEG300重量部を回収した。

この濃縮液にエステル交換反応触媒として炭酸ソーダを3重量部とMeOH200重量部を投入した。常圧で液温を75℃、攪拌100rpmの状態を2時間保持し、エステル交換反応を実施した。

得られたDMT、EGとMeOHの混合物を40℃まで冷却し、ガラス製3G-4のフィルターで濾過した。フィルター上に回収できたDMTを180重量部のMeOH中に投入し、40℃に加温・攪拌洗浄し、再度ガラス製のフィルターで熱時濾過した。この濾過を2回繰り返した。

フィルター上に捕捉できたDMTを蒸留装置に仕込み、圧力6.65kPaの減圧蒸留で留分としてDMTを留出させた。76重量部の留分を回収できた。釜残液中のDMT量を測定したところ7重量部であり、投入したポリエステルを基準にするとDMTの反応収率は91重量%であった。

この蒸留DMT中の窒素分を全窒素分析装置で測定したところ、検出限界以下であった。また、蛍光X線で蒸留DMT中の塩素分を測定したところ、検出限界以下であった。さらに、エステル化反応後、固液分離し、得られた濾液に含まれるMeOH及びEGを蒸留して得られた生成物の窒素及び塩素量を全窒素計、微量塩素分析計で測定したところいずれも検出限界以下であった。測定結果を表2に示す。

実施例 10

実施例 9 において、緑色の PET ボトルの代りに青色の PET ボトルを投入したことを除きその他は実施例 9 と同様の分離回収操作を行った。回収 DMT 中の塩素量、回収 EG 中の窒素量の結果を表 2 に示す。

実施例 11

実施例 9 において、解重合触媒として、炭酸ソーダの代りに酢酸マンガンを用いたことを除き、その他は実施例 9 と同様の分離回収操作を行った。PET は 6 時間半で溶解し解重合が完結した。回収 DMT 中の塩素量、回収 EG 中の窒素量の測定結果を表 2 に示す。

比較例 3

実施例 9 において、緑色の PET ボトル相当分を無色 PET ボトルに代えたことを除き、その他は実施例 9 と同様の分離回収操作を行った。回収 DMT 中の塩素量、回収 EG 中の窒素量の測定結果を表 2 に示す。

比較例 4

実施例 9 において、解重合触媒としての炭酸ソーダを投入しなかったことを除き、その他は実施例 9 と同様の分離回収操作を行った。PET は解重合反応することなく、変化しなかった。測定結果を表 2 に示す。

比較例 5

実施例 9 において、攪拌保持する温度を 220℃ としたことを除き、その他は実施例 9 と同様の分離回収操作を行った。PET は 2 時間 15 分で溶解し解重合が完結した。回収 DMT 中の塩素量、回収 EG 中の窒素の測定結果を表 2 に示す。

〔表 2〕

	反応原料種類			回収 DMT	回収 EG
	無色ボトル	緑色ボトル	青色ボトル	CL濃度	N濃度
実施例 9	○	○	—	< 1ppm	< 1ppm
実施例 10	○	—	○	< 1ppm	< 1ppm
実施例 11	○	○	—	< 1ppm	< 1ppm
比較例 3	○	—	—	< 1ppm	< 1ppm
比較例 4	○	—	—	反応せず	
比較例 5	○	○	—	3ppm	11ppm

表 2 中、○印は原料を投入したことを示す

実施例 9～11において本発明の方法により、着色したポリエステルを含むポリエステル廃棄物から有効成分として無色のジメチルテレフタレートとエチレングリコールとを簡便に分離回収できることが確認された。

下記実施例 12～16及び比較例 6～8 において、下記の測定を行った。

(1) 回収 DMT 中のオレフィン含有量 (ppm) :

回収 DMT をクロロホルムに溶解させ、ろ紙 (ADVANTEC社製 GA100) で濾過し、濾過操作前後のろ紙の重量差からオレフィン含有量を求めた。

(2) 回収エチレングリコール中のオレフィン含有量 (ppm) :

回収エチレングリコールを MeOH で希釈し、ろ紙 (ADVANTEC社製 GA100) で濾過し、濾過操作前後のろ紙の重量差からオレフィン含有量を求めた。

(3) DMT 中の塩素含有量 (ppm) :

回収 DMT を MeOH に溶解し、予め求めておいた混合物中の塩素含有

量を基準として、DMT 中の塩素濃度を塩素・硫黄分析装置／全有機ハロゲン分析装置（三菱化学（株）製「TOX100」）で求めた。

（４）エチレングリコール中の窒素含有量（ppm）：

回収エチレングリコールをMeOHで稀釈し、予め求めておいた混合物中の窒素含有量を基準として、エチレングリコール中の窒素濃度を微量窒素分析装置（三菱化学（株）「TN05」）で求めた。

実施例12

EG 400重量部をセパラブルフラスコに投入し、さらにポリオレフィンとしてのポリエチレン（アルドリッチ社製カタログN018, 190-0、平均分子量125000）を10重量部、無色のポリエチレンテレフタレート製のボトル（3～10mm角に切断したもの）を90重量部、炭酸ソーダ3重量部を投入し、攪拌速度100rpmで昇温し 185℃とした。この状況を4時間保持したところ、PET は溶解し解重合が完結した。

解重合液上に浮遊しているポリエチレンを金網ですくい取った後、周囲を加熱しており、かつ 100メッシュ金網をフィルターとして具備している濾過装置で、解重合液を濾過した。フィルター上にはボトルに付着していたと思われる砂状固形物が微量残留していた。

濾過で得られた解重合液を6.65kPa の減圧蒸留で濃縮し、留分としてEG 300重量部を回収した。

この濃縮液にエステル交換反応触媒として炭酸ソーダ3重量部とMeOH 200重量部を投入した。常圧で液温を75℃、攪拌100rpmの状態を1時間保持し、エステル交換反応を実施した。

得られたDMT 及びEGとMeOHとの混合物を40℃まで冷却し、ガラス製3G-4のフィルターで濾過した。フィルター上に回収できたDMT を180重量部のMeOH中に投入し、40℃に加温・攪拌洗浄し、再度ガラス製のフィルターで濾過した。この操作を2回繰り返した。

フィルター上に捕捉できたDMTを蒸留装置に仕込み、圧力6.65kPaの減圧蒸留により、留分としてDMTを留出させた。留分78重量部を回収できた。釜残液中のDMT量を測定したところ6重量部であり、投入したポリエステルを基準にするとDMTの反応収率は92重量%であった。回収DMT、回収EG中にはポリオレフィンが存在しなかった。測定結果を表3に示す。

実施例13

実施例12において、ポリオレフィンとしてポリプロピレン（アルドリッチ社製「カタログNO18, 238-9」平均分子量250000）を投入したことを除き、その他は実施例12と同様の分離回収操作を行った。回収DMT、回収EG中にはポリオレフィンが存在しなかった。測定結果を表3に示す。

実施例14

実施例12において、ポリオレフィンとしてポリエチレン5重量部とポリプロピレン5重量部とを投入したことを除き、その他は実施例12と同様の分離回収操作を行った。回収DMT、回収EG中にはポリオレフィンが存在しなかった。測定結果を表3に示す。

実施例15

実施例12において、解重合触媒として炭酸ソーダの代りに酢酸マンガンをを用いたことを除き、その他は実施例12と同様の分離回収操作を行った。解重合工程においてPETは6時間半で溶解し解重合が完結した。回収DMT、回収EG中にはポリオレフィンが存在しなかった。測定結果を表3に示す。

実施例16

実施例12において、ポリオレフィンとして、ポリエチレン5部、ポリエチレン製のラベル2重量部とポリエチレン製のキャップ3重量部とを投入し、攪拌保持する解重合温度を185℃としたことを除

き、その他は実施例12と同様の分離回収操作を行った。解重合工程において、PET は4時間で溶解し解重合が完結した。回収DMT、回収EG中にはポリオレフィンが存在しなかった。

また、回収DMT 及び回収EG中の窒素及び塩素の含有量を全窒素計、微量塩素分析計で測定したところいずれも検出限界以下であった。回収DMT 中の塩素量、回収EG中の窒素量の結果を表3に示す。

比較例 6

実施例12において、ポリオレフィンを投入することなく、該ポリオレフィン相当分の代りに透明PET を投入したことを除き、その他は実施例12と同様の分離回収操作を行った。回収DMT 中の塩素量、回収EG中の窒素量の測定結果を表3に示す。

比較例 7

実施例12において、解重合触媒としての炭酸ソーダを投入しないことを除き、その他は実施例13と同様の分離回収操作を行った。PET は反応変化しなかった。

比較例 8

実施例16において、攪拌保持する温度を 220℃ としたことを除き、その他は実施例16と同様の分離回収操作を行った。PET は2時間15分で溶解し解重合が完結した。回収DMT 中の塩素量、回収EG中の窒素量の測定結果を表3に示す。

〔表 3〕

	反応原料種類					回収 DMT	回収 EG	回収 DMT, EG
	透明 ボトル	PE	PP	ラベル	キャップ	CL濃度	N濃度	ポリオレ フィン
実施例12	○	○	—	—	—	0ppm	0ppm	無し
実施例13	○	—	○	—	—	0ppm	0ppm	無し
実施例14	○	○	○	—	—	0ppm	0ppm	無し
実施例15	○	○	—	—	—	0ppm	0ppm	無し
実施例16	○	○	—	○	○	0ppm	0ppm	無し
比較例 6	○	—	—	—	—	< 1ppm	< 1ppm	—
比較例 7	○	○	—	—	—	反応せず		—
比較例 8	○	○	—	○	○	14ppm	18ppm	無し

表中、○は原料を投入したことを示す。

実施例12～16において、本発明の方法により、ポリオレフィンを含むポリエステル廃棄物から、有効成分としてビスヒドロキシエチレンテレフタレートおよび／またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールとを簡便に回収し得ることが確認された。

請 求 の 範 囲

1. ポリエチレンテレフタレートの主成分として含有し、さらにそれとは異なる異物成分を含有するポリエステル廃棄物を、下記工程(a)～(f)：

工程(a)：前記ポリエステル廃棄物を、ポリエステル解重合触媒を含むエチレングリコール中に投入して 175～190℃の温度、0.1～0.5MPaの圧力下において処理し、得られた反応溶液中に含まれる固形異物のうち、前記溶液の液面に浮遊した固形異物分を浮遊選別法により除去する工程、

工程(b)：工程(a)を通過した溶液分から、この溶液中に含まれ、工程(a)において、液面に浮遊しなかった固形異物分を、固液分離法によって除去する工程、

工程(c)：工程(b)を通過した溶液分を蒸留・濃縮し、留出したエチレングリコールを回収する工程、

工程(d)：工程(c)を通過した残留分に、エステル交換反応触媒とメタノールとを添加して、前記残留物とメタノールとの間にエステル交換反応させてテレフタル酸ジメチル及びエチレングリコールを生成させ、この反応混合物に再結晶処理を施し、さらに遠心分離処理を施してテレフタル酸ジメチルのケーキと混合溶液とに分離し、前記ケーキに蒸留精製を施して高純度のテレフタル酸ジメチルを留出させ、これを回収する工程、

工程(e)：工程(d)を通過した前記混合溶液に、蒸留処理を施してメタノールを留出させ、これを回収する工程、及び

工程(f)：工程(e)を通過した残留分に蒸留処理を施して、エチレングリコールを留出させ、これを回収する工程、

に順次供することを特徴とする、ポリエステル廃棄物からテレフタ

ル酸ジメチル及びエチレングリコールを分離回収する方法。

2. 工程(a)において用いられる解重合触媒が、金属の炭酸塩、カルボン酸塩、酸化物、アルコキシドからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属化合物を含み、かつその添加量を、前記ポリエステル廃棄物の重量を基準として0.1~10%とする、請求の範囲第1項に記載の分離回収方法。

3. 前記解重合触媒用金属化合物が、炭酸ナトリウム、ナトリウムのカルボン酸塩、酢酸マンガン、酢酸亜鉛からなる群から選ばれる、請求の範囲第2項に記載の分離回収方法。

4. 工程(a)で用いられるエチレングリコールの量を、前記ポリエステル廃棄物の重量の0.5~20重量倍とする、請求の範囲第1項に記載の分離回収方法。

5. 工程(c)における蒸留・濃縮操作を、1.33kPa~0.133MPaの圧力下において行う、請求の範囲第1項に記載の分離回収方法。

6. 前記ポリエステル廃棄物に含まれる異物分が、ポリエチレンテレフタレートとは異なるポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリスチレン、アクリル、レーヨン、アセテート、ポリビニルアルコール、植物性天然繊維、金属、顔料、油剤、無機化合物、土砂、紙、木材、ガラス、アスベスト、カーボンブラック及び保温材からなる群から選ばれた少なくとも1種を含む、請求の範囲第1項に記載の分離回収方法。

7. 前記ポリエステル廃棄物中に異物として含まれるポリエチレンテレフタレートとは異なるポリエステルが、共重合ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートからなる群から選ばれた少なくとも1種を含む、請求の範囲第6項に記載の分離回収方法。

8. 前記ポリエステル廃棄物中に異物として含まれるポリオレフィンが、ポリエチレンおよび／または、ポリプロピレンである、請求の範囲第6項に記載の分離回収方法。

9. 工程(a)で溶液液面に浮遊する固形分がポリオレフィン及び／又はポリスチレンを含む、請求の範囲第6項に記載の分離回収方法。

10. 工程(b)で除去される固形異物が、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、未反応ポリエステル、アクリル、レーヨン、アセテート、ポリビニルアルコール、植物性天然繊維、金属、無機化合物、土砂、紙、木材、ガラス、アスベスト及び保温材からなる群から選ばれた少なくとも1種を含む、請求の範囲第6項に記載の分離回収方法。

11. 前記工程(c)において回収されたエチレングリコールを、前記工程(a)に循環する請求の範囲第1項に記載の分離回収方法。

12. 前記ポリエステル廃棄物が、ポリエチレンテレフタレートとは異なる異物として、さらにポリアミド、動物性天然繊維、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ乳酸、染料からなる群から選ばれた少なくとも1種を含み、工程(a)の前に、このポリエステル廃棄物をエチレングリコール中に投入して、120～175℃の温度及び、0.1～0.5MPaの圧力下において加熱処理して溶液を調製し、未溶解固形物を前記溶液から分離し、この分離された固形物を前記工程(a)へ供給する工程(g)がさらに含む、請求の範囲第1項に記載の分離回収方法。

13. 前記請求の範囲第1項～第12項のいずれか一項に記載の分離回収方法において回収されたテレフタル酸ジメチルを、テレフタル酸の製造用原料として用いる、回収テレフタル酸ジメチルの再利用

方法。

14. 前記請求の範囲第1項～第12項のいずれか一項に記載の分離回収方法において回収されたテレフタル酸ジメチルを、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートの製造用原料として用いる、回収テレフタル酸ジメチルの再利用方法。

15. 前記請求の範囲第1項～第12項のいずれか一項に記載の分離回収方法において回収されたテレフタル酸ジメチルを、ポリエステル¹の製造用原料として用いる、テレフタル酸ジメチルの再利用方法。

Fig.1

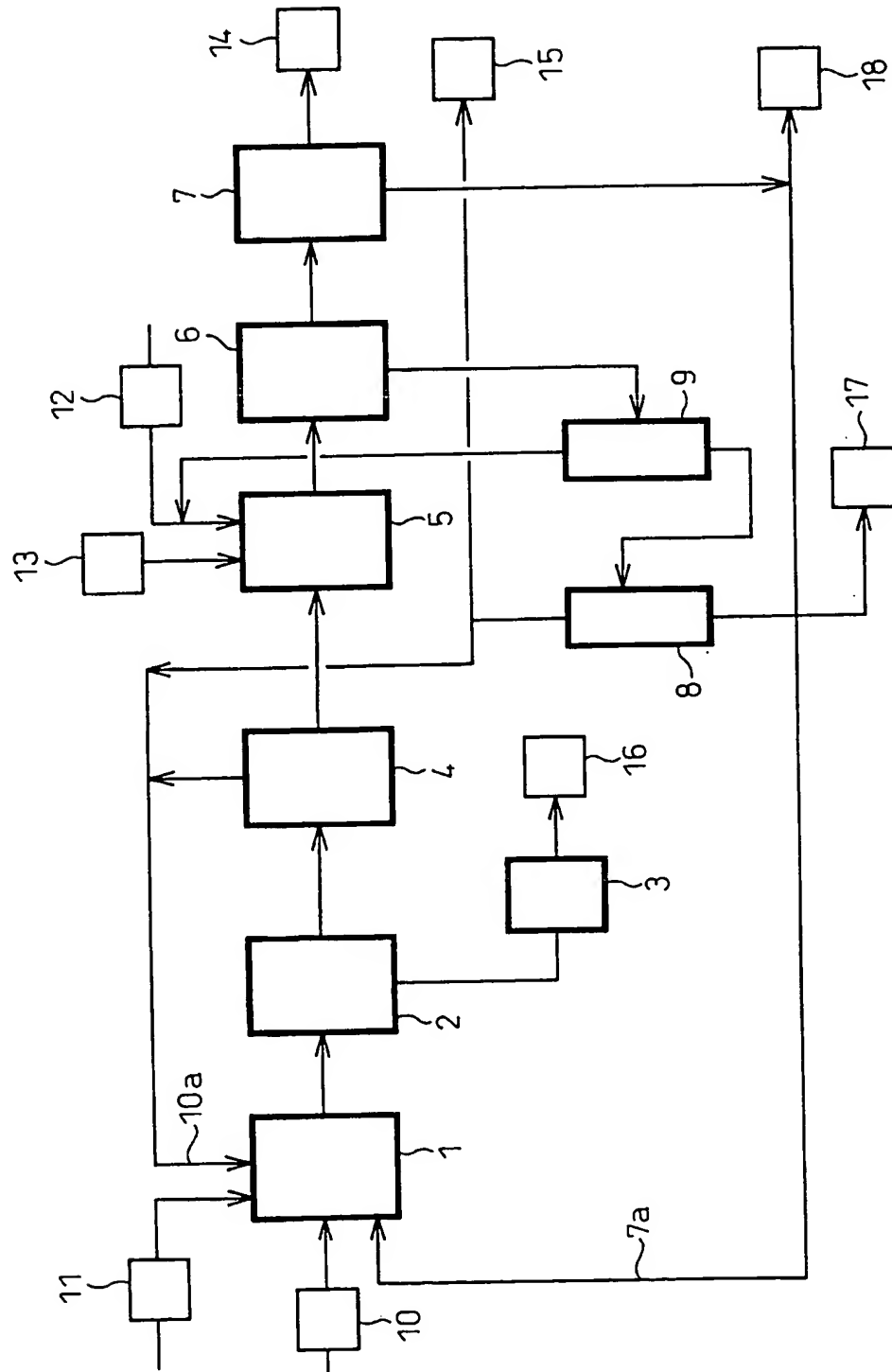
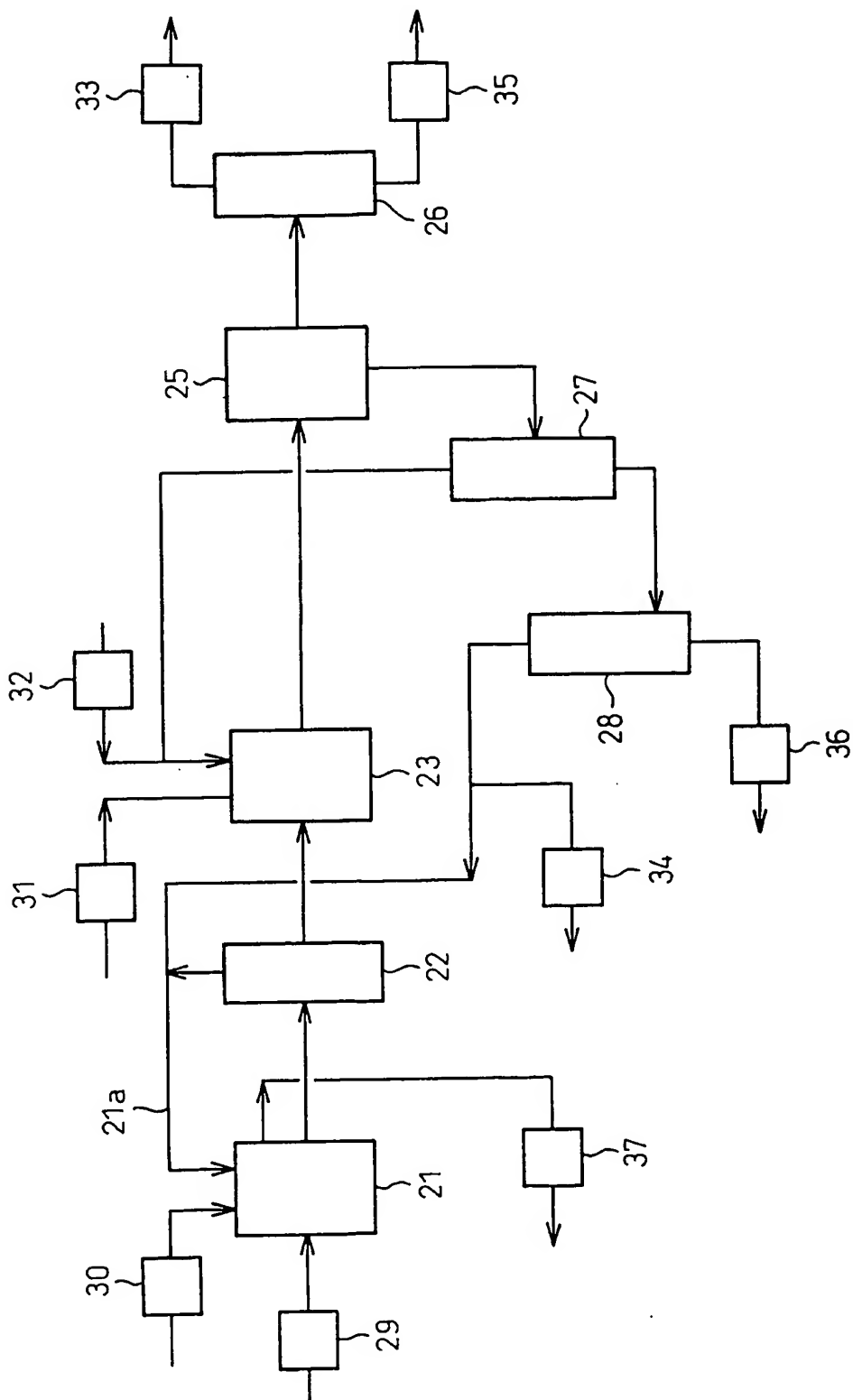


Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C27/02, 29/128, 31/20, 69/82, 67/03, C08J11/10,
C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C27/02, 29/128, 31/20, 69/82, 67/03, C08J11/10,
C08L67/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 43-2088, B1 (Toyo Rayon K.K.), 25 January, 1968 (25.01.68) (Family: none)	1-15
A	JP, 7-309809, A (Teijin Limited), 28 November, 1995 (28.11.95) (Family: none)	1-15
P,A	JP, 2000-169623, A (IS K.K.), 20 June, 2000 (20.06.00) (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 January, 2001 (10.01.01)

Date of mailing of the international search report
23 January, 2001 (23.01.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C27/02, 29/128, 31/20, 69/82, 67/03, C08J11/10, C08L67/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C27/02, 29/128, 31/20, 69/82, 67/03, C08J11/10, C08L67/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 43-2088, B1 (東洋レーヨン株式会社) 25. 1月. 1968 (25. 01. 68) (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 7-309809, A (帝人株式会社) 28. 11月. 1995 (28. 11. 95) (ファミリーなし)	1-15
P, A	JP, 2000-169623, A (株式会社アイエス) 20. 6月. 2000 (20. 06. 00) (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 01. 01

国際調査報告の発送日

23.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443